

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-35673

(P2000-35673A)

(43)公開日 平成12年2月2日(2000.2.2)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト(参考)
G 0 3 F 7/20	5 0 5	G 0 3 F 7/20	5 0 5 2 H 0 2 5
7/00	5 0 3	7/00	5 0 3 2 H 0 9 6
7/028		7/028	2 H 0 9 7

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全20頁)

(21)出願番号 特願平10-203623

(22)出願日 平成10年7月17日(1998.7.17)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 東 達治

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

(72)発明者 岡本 安男

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

(74)代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外4名)

最終頁に統ぐ

(54)【発明の名称】 平版印刷版の製版方法

(57)【要約】

【課題】 インナードラム型プレートセッターで露光しても、カブリが発生せず、高画質な平版印刷版を生産性よく製造でき、さらに黄灯下で取り扱え作業性が改良された直接書き込み可能なレーザー対応の平版印刷版の製版方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも順次 (A) アルミニウム支持体、(B) レーザー感光性記録層からなる平版印刷版を、紫外から可視光領域(360~450nm)の半導体レーザー光を用いたインナードラム型のプレートセッターで露光することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも順次(A)アルミニウム支持体、(B)レーザー感光性記録層からなる平版印刷版を、紫外から可視光領域(360～450nm)の半導体レーザー光を用いたインナードラム型のプレートセッターで露光することを特徴とする平版印刷版の製版方法。

【請求項2】 前記(B)レーザー感光性記録層が付加重合可能なエチレン性二重結合を含む化合物、光重合開始剤系、及び有機高分子重合体を含有する光重合性感光層と酸素遮断性保護層からなる光重合性感光性記録層である事を特徴とする請求項1の平版印刷版の製版方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レーザー感光性記録層を用いた平版印刷版の製版方法に関するものである。特にインナードラム型プレートセッターで露光しても反射光によるカブリの影響を受け難く、黄灯下で取り扱うことができる、作業性が向上した直接製版可能な平版印刷版の製版方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、平版印刷版は広く知られており種々の感光層がある。ジアゾ樹脂含有型、光重合型、光架橋型等がある。このような平版印刷版を作成するには、これらの平版印刷版上に透明のネガフィルム原稿(リスフィルム)をのせ、紫外線を用いて画像露光するのが一般的であり、そのため作業に非常に手間暇がかかるっていた。近年、画像形成技術の発展に伴い、可視領域の光線に対し高い感光性を有するレーザー記録方式が要請されている。それは、例えば非接触型の投影露光製版や可視光レーザー製版等に適合した感光材料である。該可視光レーザーとしてはArレーザーの488、514.5nm光、FD-YAGレーザーの532nm光などが、出力、寿命、安定性、コスト等から有望で実用化されている。

【0003】そこで感光層にある種の高感度なレーザー記録層を用いる事で、細くビームを絞ったレーザー光をその版面上に走査させ、文字原稿、画像原稿などを直接版面上に形成させ、フィルム原稿を用いることなく、直接製版が可能となる。例えば、特公昭61-9621号、特開昭63-178105号、特開平2-244050号公報等に記載の感光性組成物の使用により、フィルム原稿を用いることなく、直接製版が可能である。

【0004】実際に印刷版を画像露光する場合、プレートセッターとしてエクスラドラム(アウタードラム)型、フラットベット型、インナードラム型がある。その中でも、画質、プレートハンドリング、書き込み高速化対応、騒音、書き込み面積、自動化等の観点よりインナードラム型プレートセッターが最も有望である。

【0005】

10 【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のこうした高感度レーザー記録方式平版印刷版は、市場で最も一般的に用いられているAr(488、514.5nm)やFD-YAG(532nm)レーザーインナードラム型プレートセッターで露光すると原因不明のカブリを生じやすいという問題があった。すなわち、例えば感材としてネガ型の版を使用した場合、版の片側に全面ベタのような画像を露光すると、その反対側が非画像部の場合薄く現像不良ぎみのカブリが生じ、またその反対側(光源に対して反対側を180°とすると140～220°程度)が網点の場合、網点が太るような不具合が生じるという問題があり、改良が望まれていた。

15 【0006】また、Arレーザー(488、514.5nm)やFD-YAGレーザー(532nm)対応の従来のレーザ製版用途の高感度印刷版は、赤灯下で段ボール包装から版を取り出したり、プレートセッターのカセットに装填したり、時には手動でプレートセッターに版を挿入する事があり、すべて暗い赤灯下で作業しなければならず作業性が著しく悪かった。それに比べ通常のジ20 アゾ型印刷版は、黄灯下またはUVカット白色灯下で取り扱え作業性が良く、高感度レーザー記録平版印刷版に対しセーフライト適性の向上は作業性の観点より市場からの大きな要求であった。

25 【0007】従って本発明は、インナードラム型プレートセッターで露光しても、カブリが発生せず、高画質な平版印刷版を生産性よく製造しうる製版方法を得ることを目的とする。さらに、本発明は、黄灯下で取り扱え作業性が改良された直接書き込み可能なレーザー対応平版印刷版製造プロセスを与えることを目的とする。

30 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究の結果、少なくとも順次(A)アルミニウム支持体、(B)レーザー感光性記録層からなる平版印刷版を、紫外から可視光領域(360～450nm)の半導体レーザー光を用いたインナードラム型のプレートセッターで露光することを特徴とする平版印刷版の製版方法により上記目的を解決する事ができた。レーザー感光性記録層としては、平版印刷版用記録層として従来公知のもので、例えばフォトポリマー感光層、銀塩拡散転写方式記録層、有機光電導体電子写真記録層等が用いられるが、特に以下に示すフォトポリマー感光層が画質や印刷性能上好ましい。

40 【0009】(光重合の構成の説明)本発明に用いられるレーザとしてはInGaN系の半導体レーザが用いられる。本発明におけるかかる効果が得られる理由については、明確ではないが下記の様に推定できる。感光層で吸収しきれなかったレーザー光が平版印刷版の支持体表面から反射光となって出てくるが、この反射光が波長が長いほど正反射効率が高く、波長が短いほど散乱して正反射効率が減少する事が分かった。そのため、紫外から50

可視光領域（360～450 nm）に発振するInGaN系半導体レーザーを用いたプレートセッターで露光すると同じ曲率半径を有するインナードラム型のプレートセッターでも、従来のArやFD-YAGレーザーに比べ、反射光によるカブリが少なくなったと考えられる。

【0010】そのため、従来のArやFD-YAGレーザーの場合露光量を増加させ、耐刷性を向上させようとしても正反射光によるカブリのため露光量を増加させる事ができなかったが、このInGaN系半導体レーザーを用いたプレートセッターで露光する事により露光量を増加させる事が可能となり、耐刷性を向上させる事が出来るようになった。特に、従来のシステムではかなり厳しい状況にあった新聞オフ輪市場での耐刷性や北米での低pH湿し水使用条件でのハイライトの耐刷性でも、高耐刷化が可能となった。

【0011】

【発明の実施の形態】以下本発明について、印刷性能上好ましい光重合性刷版について詳細に説明する。

【(A) アルミ支持体】本発明に用いられるアルミ支持体としては、寸度的に安定なアルミニウムを主成分とする金属であり、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる。純アルミニウム板の他、アルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板、又はアルミニウム(合金)がラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルム又は紙の中から選ばれる。更に、特公昭48-18327号に記載されているようなポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムシートが結合された複合体シートでもかまわない。

【0012】以下の説明において、上記に挙げたアルミニウムまたはアルミニウム合金からなる基板をアルミニウム基板と総称して用いる。前記アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがあり、合金中の異元素の含有量は10重量%以下である。本発明では純アルミニウム板が好適であるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のもの、例えばJIS A 1050、JIS A 1100、JIS A 3103、JIS A 3005などを適宜利用することができる。また、本発明に用いられるアルミニウム基板の厚みは、およそ0.1 mm～0.6 mm程度である。この厚みは印刷機の大きさ、印刷版の大きさ及びユーザーの希望により適宜変更することができる。

【0013】本発明に用いるアルミニウム支持体は、必要により下記の様な表面処理を施しても良い。本発明における砂目立て処理方法は、特開昭56-28893号に開示されているような機械的砂目立て、化学的エッチ

10

ング、電解グレインなどがある。さらに塩酸または硝酸電解液中で電気化学的に砂目立てする電気化学的砂目立て方法、及びアルミニウム表面を金属ワイヤーでひっかくワイヤーブラシグレイン法、研磨球と研磨剤でアルミニウム表面を砂目立てするボールグレイン法、ナイロンブラシと研磨剤で表面を砂目立てするブラシグレイン法のような機械的砂目立て法を用いることができ、上記砂目立て方法を単独あるいは組み合わせて用いることができる。その中でも本発明に有用に使用される表面粗さを作る方法は、塩酸または硝酸電解液中で化学的に砂目立てする電気化学的方法であり、適する電流密度は100 C/dm²～400 C/dm²の範囲である。さらに具体的には、0.1～50%の塩酸または硝酸を含む電解液中、温度20～100°C、時間1秒～30分、電流密度100 C/dm²～400 C/dm²の条件で電解を行うことが好ましい。

20

【0014】このように砂目立て処理したアルミニウム基板は、酸またはアルカリにより化学的にエッチングされる。酸をエッチング剤として用いる場合は、微細構造を破壊するのに時間がかかり、工業的に本発明を適用するに際しては不利であるが、アルカリをエッティング剤として用いることにより改善できる。本発明において好適に用いられるアルカリ剤は、苛性ソーダ、炭酸ソーダ、アルミニ酸ソーダ、メタケイ酸ソーダ、リン酸ソーダ、水酸化カリウム、水酸化リチウム等を用い、濃度と温度の好ましい範囲はそれぞれ1～50%、20～100°Cであり、A1の溶解量が5～20 g/m³となるような条件が好ましい。エッティングのあと表面に残留する汚れ(スマット)を除去するために酸洗いが行われる。用いられる酸は硝酸、硫酸、リン酸、クロム酸、フッ酸、ホウフッ化水素酸等が用いられる。特に電気化学的粗面化処理後のスマット除去処理方法としては、好ましくは特開昭53-12739号公報に記載されているような50～90°Cの温度の1.5～6.5重量%の硫酸と接触させる方法及び特公昭48-28123号公報に記載されているアルカリエッティングする方法が挙げられる。

30

【0015】以上のようにして処理されたアルミニウム基板は、さらに陽極酸化処理が施されても良い。陽極酸化処理はこの分野で従来より行われている方法で行うことができる。具体的には、硫酸、リン酸、クロム酸、シュウ酸、スルファミン酸、ベンゼンスルфон酸等あるいはこれらの二種以上を組み合わせて水溶液または非水溶液中でアルミニウムに直流または交流を流すとアルミニウム支持体表面に陽極酸化皮膜を形成することができる。陽極酸化処理の条件は使用される電解液によって種々変化するので一概に決定され得ないが、一般的には電解液の濃度が1～80%、液温5～70°C、電流密度0.5～6.0アンペア/dm²、電圧1～100V、電解時間10～100秒の範囲が適当である。

40

【0016】これらの陽極酸化処理のうちでも特に英國

50

特許第1, 412, 768号明細書に記載されている、硫酸中で高電流密度で陽極酸化する方法及び米国特許第3, 511, 661号明細書に記載されているリン酸を電解浴として陽極酸化する方法が好ましい。本発明においては、陽極酸化皮膜は1～10g/m²であることが好ましく、1g/m²以下であると版に傷が入りやすく、10g/m²以上は製造に多大な電力が必要となり、経済的に不利である。好ましくは、1.5～7g/m²である。更に好ましくは、2～5g/m²である。更に、本発明においては、砂目立て処理及び陽極酸化後、アルミニウム基板に封孔処理を施してもかまわない。かかる封孔処理は、熱水及び無機塩または有機塩を含む熱水溶液への基板の浸漬ならびに水蒸気浴などによって行われる。

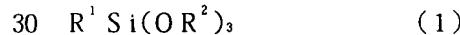
【0017】さらに陽極酸化処理が施された後、特願平8-41690号や特願平8-250522号にあるようにアルミニウム基板表面はシリケートによる親水化処理を施してもよい。本発明におけるシリケートによる親水化処理はシリケート皮膜の形成であり、シリケート皮膜はSi元素量として2～40mg/m²、より好ましくは4～30mg/m²が良い。塗布量はケイ光X線分析法により測定でき、Si元素量を測定することができる。上記の親水化処理は、例えば特公昭47-5125号に記載されているようにアルミニウム板を陽極酸化処理したのちに、アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液に浸漬処理したもののが好適に使用される。また米国特許第2, 714, 066号、第3, 181, 461号、第3, 280, 734号および第3, 902, 734号に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えばケイ酸ナトリウム水溶液）法を適用することができる。この方法に従い、アルカリ金属ケイ酸塩が1～30重量%、好ましくは2～15重量%であり、25℃のpHが10～13である水溶液に、陽極酸化皮膜が形成されたアルミニウム基板を、例えば15～80℃で0.5～120秒浸漬する。

【0018】本発明に用いられるアルカリ金属ケイ酸塩としては、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸リチウムなどが使用される。アルカリ金属ケイ酸塩水溶液のpHを高くするために使用される水酸化物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどがある。なお、上記の処理液にアルカリ土類金属塩もしくは第IVB族金属塩を配合してもよい。アルカリ土類金属塩としては、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、硝酸マグネシウム、硝酸バリウムのような硝酸塩や、硫酸塩、塩酸塩、リン酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、ホウ酸塩などの水溶性の塩が挙げられる。第IVB族金属塩として、四塩化チタン、三塩化チタン、フッ化チタンカリウム、シュウ酸チタンカリウム、硫酸チタン、四ヨウ化チタン、塩化酸化ジルコニウム、二酸化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウムなどを挙げることができる。アルカリ土類金属塩もしくは、

第IVB族金属塩は単独又は2以上組み合わせて使用することができる。これらの金属塩の好ましい範囲は0.01～10重量%であり、更に好ましい範囲は0.05～5.0重量%である。

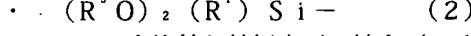
【0019】また、米国特許第3, 658, 662号に記載されているようなシリケート電着も有効である。更に、特公昭46-27481号、特開昭52-58602号、特開昭52-30503号に開示されているような電解グレインを施した支持体と、上記陽極酸化処理およびケイ酸ソーダ処理を組合せた表面処理も有用である。このようにして処理を施したアルミニウム基板に、特願平8-250522号に記載のように更に酸性溶液による処理を行ってもよい。このとき用いる酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、シュウ酸、クロム酸、スルファミン酸、ベンゼンスルフォン酸等があげられるが、これらの二種以上を組み合わせて用いても構わない。このときの酸処理条件として、例えば温度10～80℃で1～300秒浸漬することにより行うことが適当である。

【0020】このようにして処理されたアルミニウム基板は、特開平3-56177号、特開平7-159983号、特開平8-320551号記載のように、更にその表面にラジカルによって付加反応を起こし得る官能基（以下、付加反応性官能基と呼ぶ）を有するシリコーン化合物を含む接着層を塗設してもかまわない。この付加反応性官能基を有するシリコーン化合物を含む層の塗設は、有機シリコーン化合物を原料として用いる方法によるのが好ましい。具体的には、付加反応性官能基をR¹と表わした時、下記式（1）：



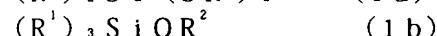
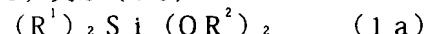
（式中、-OR²は加水分解可能なアルコキシ基又は-OOCCH₃基である。）で表わされる有機シリコーン化合物（1）を用いてアルミニウム基板を処理することにより、基板表面の金属、金属酸化物、水酸化物、-OH基、又は基板の化成処理によって形成されたシラノール基などと反応させて基板表面と共有結合を形成させ、

【0021】下記式（2）：



で示される官能基を基板表面に結合（又は植え付け）されればよい。式中、R³はR²と同種もしくは異種のアルキル基又は水素原子、もしくは隣接する別のSi原子との結合を表わす。上記において、付加反応性官能基（R¹）が中央のSi原子に2個以上結合した下記式（1）

a) 又は（1b）：



で表わされる有機シリコーン化合物（1a）（1b）を用いることもできる。

【0022】また、付加反応性官能基（R¹）が-O-を介して中央のSi原子に結合する官能基である場合

は、



で表わされる有機シリコーン化合物(1c)を用いることもできる。有機シリコーン化合物(1)は、中央のSi原子に結合する4個のR¹のうち少なくとも1個が加水分解されずに残っている状態の時にアルミニウム基板に塗布される。

【0023】有機シリコーン化合物(1)をアルミニウム基板上に塗設する際、このものを単独で用いてもよく、又は適当な溶媒で希釈して用いてもよい。アルミニウム基板上で有機シリコーン化合物(1)をより強固に結合させるために、水及び/又は触媒を加えることができる。溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパンノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ヘキシレングリコール等のアルコール類が好ましく、触媒としては塩酸、酢酸、リン酸、硫酸などの酸、又はアンモニア、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドなどの塩基が使用できる。

【0024】アルミニウム基板上の付加反応性官能基の量は、結合させる付加反応性官能基の種類によって異なるが、10nm²当り一般に0.01~1000個、好ましくは0.05~200個、更に好ましくは0.1~50個とすることが適当である。付加反応性官能基量が10nm²当り0.01個より少ないと十分な光接着強度が得られ難い。有機シリコーン化合物(1)を厚く塗り重ねることによって、10nm²当りの付加反応性官能基量を実質的に幾らでも多くすることが可能であるが、最表面に顔を出す付加反応性官能基量は10nm²当り高々10個であるので、厚く塗り過ぎても無駄になる。付加反応性官能基量が多過ぎ、PS板として使用した時の非画像部の親水性が不足しないためには、10nm²当りの付加反応性官能基の量は1000個以内とするのが好ましい。

【0025】従って、有機シリコーン化合物を用いてアルミニウム基板表面に付加反応性官能基を結合する(植え付ける)際は、有機シリコーン化合物を希釈する溶媒の種類と量、基板表面上での加水分解用に加える水の量(加える場合)、基板表面上での加水分解を促進するための触媒の種類と量(加える場合)、有機シリコーン化合物の溶液を基板上に施用する方法、基板に施用した後の乾燥雰囲気、乾燥温度、乾燥時間等のプロセスパラメータを種々変更し、基板表面に保持される付加反応性官能基量が上記の量の範囲内となるように制御することが必要である。アルミニウム基板表面に保持される付加反応性官能基の量は、処理後の基板表面を適当な方法、例えばケイ光X線分析法、赤外線吸収法等の方法で測定し、表面にあるSi原子量の定量、炭素-炭素の多重結合量の定量等を行なうことによって決定することができる。

【0026】この支持体(付加反応性支持体)を用いて

10

20

30

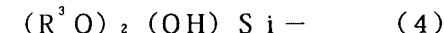
40

50

平版印刷版を構成する場合、式(1)の有機シリコーン化合物のみを用いてアルミニウム基板の処理をしただけでは印刷汚れを生じる場合がある。即ち、付加反応性官能基を結合してなる支持体上に光重合性の感光性組成物を塗布して感光層を設け、これに像様露光して画像通りの界面光接着を起させ、現像液で未露光部を取り去ることにより、支持体上には光のパターン通りの光重合密着膜が残る。そして、これにインクと水を塗ると、インクは光重合接着した像様露光部へ、水は未露光部へそれぞれ付着して印刷版となるが、上記有機シリコーン化合物を単独で使用した場合には、水が付着するべき未露光部に過剰の有機官能基が存在することがあり、水の他にインクも付着して印刷物上に汚れとなって観察されることがある。

【0027】そこで、この印刷汚れを防ぐために、アルミニウム基板表面上に付加反応性官能基(R¹)の他にOH基を多く固定して親水性を強くすることが好ましい。好ましくは、アルミニウム基板表面への付加反応性官能基の結合において、式(1) : R¹Si(OR²)₃で表わされる有機シリコーン化合物(1)の他に、式(3) : Si(OR⁴)₃ (式中、-OR⁴は加水分解可能なアルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アリールオキシ基又は-O-CO-CH₃基であり、R⁴はR²と同じであっても異なってもよい。)で表わされる有機シリコーン化合物(3)を併用し、基板表面に前述の式(2)で示される反応サイトを結合すると同時に、

【0028】式(4) :



で示される親水性サイトを結合することが好ましい。ここで、式中、R³はアルキル基、水素原子、又は隣接する別のSi原子との結合を表わすが、R³が水素原子であることが親水性の面からは最も好ましい。なお、R³が水素原子以外のもののときは、必要に応じて、表面をアルカリ溶液で洗うことによって、親水性を高めることができる。

【0029】式(1)の有機シリコーン化合物(1)と式(3)の有機シリコーン化合物(3)との混合比は、支持体の性状によってそれぞれのものの支持体表面への結合(植えつけ)効率が変動するため、一概に好適な範囲を決めることができない。しかし、具体的には、両者の比を種々に変えて支持体処理を行ない、付加反応性官能基R¹に基づく光接着性と、式(4)で示される部分構造に由来する親水性とが両立する条件を実験的に確定して使用することになる。いずれにしても、付加反応性官能基の密度が前記範囲内になるようにすればよい。具体的には、有機シリコーン化合物(1)に対する有機シリコーン化合物(3)の混合モル比は0.05~500が適当であるが、好ましくは0.2~200、更に好ましくは1~100である。

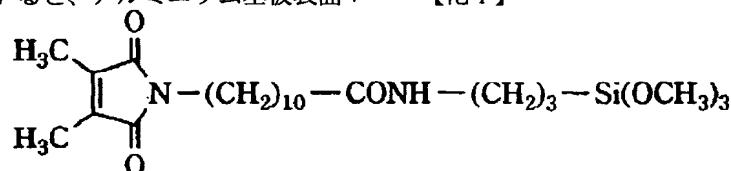
【0030】またこの範囲内で、式(3)の有機シリコ

ーン化合物(3)に由来する親水性基の量を多くすればするほど非画像部の親水性が増す。ただし、親水性基の密度が低い場合でも、付加反応性官能基を親水化処理することによって親水性基の密度を向上させることができる。アルミニウム基板表面への付加反応性官能基の結合には、大別すると、有機シリコーン化合物をそのまま用いることからなる上述の方法(以下、SC法と呼ぶ)の他に、有機シリコーン化合物を加水分解するとともに重縮合させて得られた-Si-O-Si-結合を含む無機高分子に付加反応性官能基が固定された形の有機無機複合体を用いることからなる方法(以下、SG法と呼ぶ)がある。この有機無機複合体をアルミニウム基板に塗布して乾燥させると、無機高分子部分が基板と密着し、付加反応性官能基はそのまま基板表面上に残る。

【0031】SC法の場合、アルミニウム基板表面における付加反応性官能基の結合位置は基板表面上の特定の性質をもった位置となりやすく、基板表面上に一様に分布させるのが困難な場合がある。つまり、特定の酸点や塩基点においてのみSi原子との間の共有結合が形成され、付加反応性官能基の分布がアルミニウム基板表面の酸点や塩基点の分布に支配されやすい。従って、光接着強度や非画像部親水性にムラを生じる場合がある。こうした状況の時はSG法に従うのが有利である。細かく見れば、SC法、SG法の他に、中間の態様、例えば式(1)の有機シリコーン化合物(1): $R^1Si(OR^2)_3$ 中のOR²の一部もしくは全部が加水分解して2分子又は3分子が結合した形の有機シリコーン化合物を出発原料として用いる処理も可能である。

【0032】SG法による付加反応性官能基の結合法に従えば、式(1)の有機シリコーン化合物(1)を、場合により式(3)の有機シリコーン化合物(3)と所望の混合比に混合し、液中で、必要により触媒の存在下で、付加反応性官能基R¹では反応を起さずに-OR²及び-OR⁴で加水分解させるとともに重縮合反応を行なわせて、中心のSi原子が-Si-O-Si-結合でつながった無機高分子を含む液状組成物として、これをアルミニウム基板表面に塗布し、場合により乾燥させることによって、基板上に付加反応性官能基を結合する。

【0033】SG法を用いると、アルミニウム基板表面*



【0036】

$CH_2=CHCH_2O-Si(OCH_3)_3$ 、
($CH_2=CHCH_2O$)₂Si、
 $HO-CH_2-C\equiv C-Si(OCH_3)_3$ 、
 $CH_3CH_2CO-C\equiv C-Si(OCH_3)_3$ 、

*上に結合固定される付加反応性官能基の分布が基板表面の酸点や塩基点などの化学的な性質の分布に左右されることが少ない。また、出発原料として有機シリコーン化合物(1)の他に有機シリコーン化合物(3)を併用する場合、上記式(2)で示される付加反応性官能基サイトと上記式(4)で示される親水性サイトとの相対比が有機シリコーン化合物(1)及び化合物(3)の仕込み比でほぼ決められるため、最適表面を得るための処方決定の道筋がSC法よりも整然とする利点がある。本発明で使用する上記式(1)で示される有機シリコーン化合物(1)の具体例として、以下のものを挙げることができる。

【0034】

$CH_2=CH-Si(OOCCH_3)_3$ 、
 $CH_2=CH-Si(OCH_2)_3$ 、
 $CH_2=CH-Si(OCH_3)_3$ 、
 $CH_2=CHCH_2-Si(OCH_2)_3$ 、
 $CH_2=CHCH_2NH(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$ 、
 $CH_2=CHCOO-(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$ 、
 $CH_2=CHCOO-(CH_2)_3-Si(OCH_2)_3$ 、
 $CH_2=C(CH_3)COO-(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$ 、
 $CH_2=C(CH_3)COO-(CH_2)_3-Si(OCH_2)_3$ 、
 $CH_2=C(CH_3)COO-(CH_2)_4-Si(OCH_3)_3$ 、
($CH_2=C(CH_3)COO-(CH_2)_3$)₂-Si(OCH₃)₂、
 $CH_2=C(CH=CCH_2)-Si(OCH_3)_3$ 、
 $CH_2=CH-SO_2NH-(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$ 、

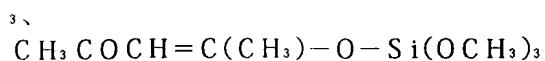
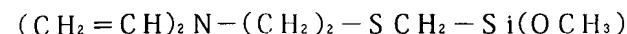
30 $CH_2=CH-Ph-O-Si(OCH_3)_3$ 、
 $CH_2=CH-Ph-CONH-(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$ 、
 $CH_2=CH-Ph-CH_2NH-(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$ 、
pH:ベンゼン環を示す

$HC\equiv C-Si(OCH_3)_3$ 、
 $CH_3C\equiv C-Si(OCH_3)_3$ 、

【0035】

【化1】

$CH_2=CHS-(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$ 、
 $CH_2=CHCH_2O-(CH_2)_2-SCH_2-Si(OCH_3)_3$ 、
 $CH_2=CHCH_2S-(CH_2)_3-S-Si(OCH_3)_3$ 、
50 $(CH_3)_3CCO-C\equiv C-Si(OCH_3)_3$ 、



【0037】また、式(3)で示される有機シリコーン化合物(3)の具体例としてはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ(n-プロポキシ)シラン、テトラ(n-ブトキシ)シラン、テトラキス(2-エチルブトキシ)シラン、テトラキス(2-エチルヘキシルオキシ)シラン、テトラキス(2-メトキシエトキシ)シラン、テトラフェノキシシラン、テトラアセトキシシランなどを挙げることができ、中でもテトラエトキシシランが好ましい。

【0038】アルミニウム基板表面へ付加反応性官能基を結合するのにSC法を用いる場合もSG法を用いる場合も、溶媒の種類、基板への施用方法、乾燥方法等は共通であるが、SG法の場合、付加反応性官能基が保持された無機高分子組成物を予かじめ調液しておく必要がある。以下にその好ましい具体例を示す。式(1)及び(3)で表わされる有機シリコーン化合物(1)及び(3)を加水分解とともに重縮合させてSG法に好適な組成物とするのに使用できる溶媒は、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ヘキシレングリコール等のアルコール類である。溶媒の使用量は、使用する有機シリコーン化合物(1)及び(3)の総重量に基づいて、一般に0.2~500倍、好ましくは0.5~100倍、更に好ましくは1~20倍である。使用量が0.2倍より少ないと反応液が経時でゲル化しやすく不安定となり好ましくない。また、500倍より多いと、反応が数日を要するようになり好ましくない。

【0039】有機シリコーン化合物を加水分解するためには、一般に有機シリコーン化合物1モル当り0.1~1000モル、好ましくは0.5~200モル、更に好ましくは1.5~100モルである。水の量が有機シリコーン化合物1モル当り、0.1モルより少ないと、加水分解とそれに続く重縮合反応の進行が非常に遅くなり、安定な表面処理が可能となるまでに数日を要し好ましくない。一方、水の量が有機シリコーン化合物1モル当り1000モルより多くなると、生成した組成物を金属表面に塗設した場合密着不良を起す他、組成物の経時安定性が悪く、すぐにゲル化してしまうことが多いため、塗布作業を安定して行ない難くなる。

【0040】SG法に好適な組成物を調液するための反応温度は室温~100℃程度が常用されるが、以下に述べる触媒の種類によっては室温以下あるいは100℃以上の温度を用いることもできる。溶媒の沸点よりも高い温度で反応させることも可能であり、必要に応じて反応器に還流冷却器を付設するのがよい。必要に応じて使用される触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、酢酸、リンゴ酸、シュウ酸などの酸、又はアンモニア、テ

トラメチルアンモニウムヒドロキシド、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどの塩基が使用できる。特願平9-86688号記載のスルホン酸も有効である。触媒の添加量は、有機シリコーン化合物(1)及び場合により追加される有機シリコーン化合物(3)の合計量を基準として、有機シリコーン化合物1モル当り0.001~1モル、好ましくは0.002~0.7モル、更に好ましくは0.003~0.4モルである。触媒添加量を1モルより多くしても、その添加効果に比べて経済的に特に利益があるわけではない。

【0041】酢酸、リンゴ酸等の弱酸を触媒として使用する時は、反応温度を40℃~100℃の範囲とするのが有利であるが、硫酸、硝酸等の強酸を触媒として使用する時は10℃~60℃の範囲がよい。リン酸を触媒として用いる場合は10℃~90℃で反応を行なわせることができる。SG法に用いる組成物の調液工程、及びこれをアルミニウム基板に塗布し乾燥する工程で、多くの場合熱が加えられるが、揮発性の酸を触媒として使用すると、周囲の装置に揮発して付着し、これを腐食する場合がある。主として鉄を素材として用いる工程で本方法を使用する場合は、不揮発性の硫酸及び/又はリン酸を触媒として用いるのが好ましい。このSG法は特願平8-78868号記載のように分子量1000以下のフェノール類又は有機リン酸系化合物を溶解した溶媒中で反応させても良い。

【0042】以上述べたように、式(1)及び(3)で表わされる有機シリコーン化合物と、有機溶媒、水、及び場合により触媒からなる組成物を、適当な反応温度、反応時間、及び場合により適当な攪拌条件を選んで反応させると、加水分解とともに重縮合反応が起りSi-O-Si結合を含む高分子又はコロイド状高分子が生成し、液状組成物の粘度が上昇し、ゾル化する。式(1)及び(3)で表わされる有機シリコーン化合物を両方使用してゾル液を調製する場合、両方の有機シリコーン化合物を反応の最初から反応容器内に装荷してもよく、あるいは一方のみで加水分解と重縮合反応をある程度進めた後に他方の有機シリコーン化合物を加え、反応を終了させてもよい。SG法で用いる上記ゾル液は、室温で放置すると重縮合反応が引き続き進行しゲル化することがある。従って、一度上記の方法で調液したゾル液を、アルミニウム基板への塗布時に希釈のために使用する予定の溶媒で予め希釈して、ゾル液のゲル化を防止しない遅延させることができる。

【0043】SC法及びSG法のいずれにおいても、支持体上に目的量の有機シリコーン化合物もしくは付加反応性官能基を結合するために、また支持体上での有機シリコーン化合物もしくは付加反応性官能基の分布ムラが無いようにするために、これらの処理液を支持体に塗布する前に溶媒を加えて濃度調整を行なうことが好ましい。この目的に使用する溶媒としてはアルコール類、殊

にメタノールが好適であるが、他の溶剤、有機化合物、無機添加剤、界面活性剤などを加えることもできる。他の溶剤の例としては、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、アセチルアセトン、エチレングリコール等を挙げることができる。

【0044】添加することのできる有機化合物の例としては、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ブチラール樹脂、ウレタン樹脂、ノボラック樹脂、ピロガロール-アセトン樹脂、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリプロピレングリコール等が挙げられる。無機添加剤の例としては、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナなどを挙げることができる。エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル等の高沸点溶剤は、支持体に塗布する濃度にまで希釈された液の安定性を高め、支持体に結合された付加反応性官能基の反応再現性を保証する働きがある。ノボラック樹脂、ピロガロール-アセトン樹脂等の有機化合物も同様の効果を有するが、得られる支持体の表面の親水性を低下させる副作用があり、添加量を細かく調整する必要がある。

【0045】SG法に好適なゾル液もしくは液状組成物は、アルミニウム基板表面に塗設後、風乾ないし加熱乾燥させると、Si-O-Si結合からなる無機高分子がゲル化すると同時に基板表面と共有結合する。乾燥は溶媒、残留水及び場合により触媒を揮散させるために行なうものであるが、処理後の基板の使用目的によっては工程を省くこともできる。SC法においても、この乾燥工程は溶媒、残留水等の揮散という意味の他に、有機シリコーン化合物とアルミニウム基板との密着を確実にするという意味を有する。従って、目的によっては、乾燥終了後にも更に温度をかけ、加熱を継続してもよい。

【0046】乾燥及び場合により継続されるその後の加熱における最高温度は、付加反応性官能基R¹が分解しない範囲にあることが好ましい。従って、使用できる乾燥温度条件は室温～200℃、好ましくは室温～150℃、更に好ましくは室温～120℃である。乾燥時間は一般に1秒～30分間、好ましくは5秒～10分間、更に好ましくは10秒～3分間である。本発明において用いられる液状組成物（有機シリコーン化合物もしくはその溶液又はゾル液）の施工方法は、ハケ塗り、浸漬塗布、アトマイジング、スピンドルティング、ドクターブレード塗布等、各種のものも使用することができ、アルミニウム基板表面の形状や必要とする処理膜厚等を勘案して決められる。

【0047】上記の如くアルミニウム基板上に、種々の処理を施してなる支持体上に、後述される光重合性組成物からなる感光層を形成することで、本発明の光重合性

平版印刷版が形成するが、感光層を塗設する前に必要に応じて有機下塗層を設けても構わない。水溶性の樹脂、たとえばポリビニルホスホン酸、スルホン酸基を側鎖に有する重合体および共重合体、ポリアクリル酸、水溶性金属塩（例えば硼酸亜鉛）もしくは、黄色染料、アミン塩等を下塗りしたものも好適である。この有機下塗層に用いられる有機化合物としては例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸およびエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸およびグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸およびグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンやβ-アラニンなどのアミノ酸類、およびトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシル基を有するアミンの塩酸塩などから選ばれるが、二種以上混合して用いてもよい。

【0048】この有機下塗層は次のような方法で設けることができる。即ち、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布、乾燥して設ける方法と、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム基板を浸漬して上記有機化合物を吸着させ、かかる後、水などによって洗浄、乾燥して有機下塗層を設ける方法である。前者の方法では、上記の有機化合物の0.005～10重量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布などいずれの方法を用いてもよい。また、後者の方法では、溶液の濃度は0.01～20重量%、好ましくは0.05～5重量%であり、浸漬温度は20～90℃、好ましくは25～50℃であり、浸漬時間は0.1秒～20分、好ましくは2秒～1分である。

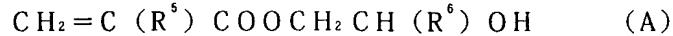
【0049】これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸性物質によりpHを調節し、pH1～12の範囲で使用することもできる。また、光重合性平版印刷版の調子再現性改良のために、黄色染料を添加することもできる。有機下塗層の乾燥後の被覆量は、2～200mg/m²が適当であり、好ましくは5～100mg/m²である。上記の被覆量が2mg/m²より少ないと十分な耐刷性が得られない。また、200mg/m²より大きくても同様である。またアルミニウム支持体は、途中更にフッ化ジルコニウム酸カリウム、リン酸塩等の水溶液へ

の浸漬処理、またポリビニルホスホン酸への浸漬処理などの表面処理がなされても構わない。

【0050】〔(B) 光重合性感光層〕本発明で用いられる光重合性感光層の主な成分は、付加重合可能なエチレン性二重結合を含む化合物、光重合開始剤、有機高分子結合剤等であり、必要に応じ、着色剤、可塑剤、熱重合禁止剤等の種々の化合物が添加される。付加重合可能な二重結合を含む化合物は、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物の中から任意に選択することができる。例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態を有するものである。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など)と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド等が挙げられる。

【0051】脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレンジリコールジアクリレート、トリエチレンジリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレンジリコールジアクリレート、プロピレンジリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレンジリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

【0052】メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレンジリコールジメタクリレート、トリエチレンジリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチ*



(ただし、 R^5 および R^6 はHあるいは CH_3 を示す。)

また、特開昭51-37193号に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に記載されているようなポリエステルアクリ

* レンジリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-(メタクリルオキシエトキシ)フェニル〕ジメチルメタン等がある。

【0053】イタコン酸エステルとしては、エチレンジリコールジイタコネート、プロピレンジリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレンジリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテライタコネート等がある。クロトン酸エステルとしては、エチレンジリコールジクロトネート、テトラメチレンジリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテラジクロトネート等がある。イソクロトン酸エステルとしては、エチレンジリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテライソクロトネート等がある。

【0054】マレイン酸エステルとしては、エチレンジリコールジマレート、トリエチレンジリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。さらに、前述のエステルモノマーの混合物も挙げることができる。また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビスーアクリルアミド、メチレンビスマタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスマクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスマクリルアミド、キシリレンビスマタクリルアミド等がある。その他の例としては、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記の一般式(A)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加せしめた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【0055】

レート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げることができる。さらに日本接着協会誌 vol. 20, No. 7, 300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマーおよびオリゴマーと

して紹介されているものも使用することができる。なお、これらの使用量は、全成分に対して5~70重量%（以下%と略称する。）、好ましくは10~50%である。

【0056】光重合開始剤としては、使用するレーザー光源の波長（360~450nm）により、特許、文献等で公知である種々の光開始剤、あるいは2種以上の光開始剤の併用系（光開始系）を適宜選択して使用することができる。例えば、以下の誘導体が有効であるがこれらに限定した訳ではない。ベンジル、ベンゾインエーテル、アセトフェノン、ベンゾインエーテル、ベンジルジアルキルケタール、アルキル-O-ベンゾイルベンゾエート、 α -アシルオキシムエステル、アシルホスフィンオキサイド、グリオキシエステル、ミヒラーズケトン、アントラキノン、チオキサントン、アクリジン、フェナジン、アクリドン、ベンゾフェノン、トリアジン、オキサチアゾール、チタノセン、クマリン、3-ケトクマリン、アルキルアンスラキノン、カンファーキノン、ベンジル、テトラアルキルチウラムモノサルファイド、テトラ（アルキルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン等が広く使用されている。

【0057】また、【増感剤】（徳丸克己、大河原信編、講談社）、[Chemistry & Technology of UV & EB formulation for coatings, inks & paints Vol.3]（K. Dietliker, SITA Technology Ltd）、【紫外線硬化システム】（加藤清視、総合技術センター発行）等に記載の光開始剤（系）等を挙げることができる。これらの光重合開始剤の使用量は、エチレン性不飽和化合物100重量部に対し、0.05~100重量部、好ましくは0.1~70重量部、更に好ましくは0.2~50重量部の範囲で用いることができる。

【0058】光重合性組成物は、通常、バインダーとして有機高分子重合体を含有するが、このような有機高分子重合体としては、光重合可能なエチレン性不飽和化合物と相溶性を有している有機高分子重合体である限り、どれを使用してもかまわない。好ましくは水現像或いは弱アルカリ水現像を可能とする水あるいは弱アルカリ水可溶性又は膨潤性である有機高分子重合体が選択される。有機高分子重合体は、該組成物の皮膜形成剤としてだけでなく、水、弱アルカリ水あるいは有機溶剤現像剤としての用途に応じて選択使用される。例えば、水可溶性有機高分子重合体を用いると水現像が可能になる。この様な有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸基を有する付加重合体、例えば特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭54-92723号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号に記載されているもの、すなわち、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エ

ステル化マレイン酸共重合体等がある。

【0059】また同様に側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体がある。この外に水酸基を有する付加重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。特にこれらの中で【ベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸／必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー】共重合体及び【アリル（メタ）アクリレート（メタ）アクリル酸／必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー】共重合体が好適である。この他に水溶性有機高分子として、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサイド等が有用である。また硬化皮膜の強度を上げるためにアルコール可溶性ポリアミドや2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとエピクロロヒドリンのポリエーテル等も有用である。これらの有機高分子重合体は全組成中に任意な量を混和させることができる。しかし90重量%を超える場合には形成される画像強度等の点で好ましい結果を与えない。好ましくは30~85%である。また光重合可能なエチレン性不飽和化合物と有機高分子重合体は、重量比で1/9~9/1の範囲とするのが好ましい。より好ましい範囲は2/8~8/2であり、更に好ましくは3/7~7/3である。

【0060】また、本発明においては以上の基本成分の他に感光性組成物の製造中あるいは保存中において重合可能なエチレン性不飽和化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合禁止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合禁止剤としてはハロイドキノン、p-メトキシフェノール、ジ- t -ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、 t -ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6- t -ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6- t -ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩等が挙げられる。熱重合禁止剤の添加量は、全組成物の重量に対して約0.01%~約5%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約0.5%~約10%が好ましい。

【0061】更に感光層の着色を目的として、着色剤を添加してもよい。着色剤としては、例えば、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料、エチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アゾ染料、アントラキノン系染料、シアニン系染料がある。染料および顔料の添加量は全組成物の約0.5%~約5%が好ましい。加えて、硬化皮膜の物性を改良するために、無機充填剤やジオクチルフタレート、ジメチルフタレート、トリクレジルホスフェート等の可塑剤等の添加剤を加えてもよい。これらの添加量は

全組成物の10%以下が好ましい。

【0062】本発明の光重合性組成物を支持体上に塗布する際には種々の有機溶剤に溶かして使用に供される。ここで使用する溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチルなどがある。これらの溶媒は、単独あるいは混合して使用することができる。そして、塗布溶液中の固形分の濃度は、1~50重量%が適當である。

【0063】本発明における光重合性組成物には、塗布面質を向上するために界面活性剤を添加することができる。その被覆量は乾燥後の重量で約0.1g/m²~約10g/m²の範囲が適當である。より好ましくは0.3~5g/m²である。更に好ましくは0.7~3g/m²である。

【0064】【(C) 酸素遮断性保護層】本発明(C)の酸素遮断性保護層に含まれる水溶性ビニル重合体としては、ポリビニルアルコール、およびその部分エスチル、エーテル、およびアセタール、またはそれらに必要な水溶性を有せしめるような実質的量の未置換ビニルアルコール単位を含有するその共重合体が挙げられる。ポリビニルアルコールとしては、71~100%加水分解され、重合度が300~2400の範囲のものが挙げられる。具体的には株式会社クラレ製PVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8等が挙げられる。

上記の共重合体としては、88~100%加水分解されたポリビニルアセテートクロロアセテートまたはプロピオネート、ポリビニルホルマールおよびポリビニルアセタールおよびそれらの共重合体が挙げられる。その他有用な重合体としてはポリビニルピロリドン、ゼラチンおよびアラビアゴム等が挙げられ、これらは単独または併用して用いても良い。

【0065】本発明の酸素遮断性保護層にはさらに塗布性を向上させるための界面活性剤、皮膜の物性を改良するための水溶性の可塑剤等の公知の添加剤を加えても良い。水溶性の可塑剤としてはたとえばプロピオンアミド、シクロヘキサンジオール、グリセリン、ソルビトール等がある。また、水溶性の(メタ)アクリル系ポリマーなどを添加しても良い。更に、セーフライト適性を向上する目的で、500nm以上の光を吸収する水溶性の色素等を添加しても良い。また、酸素遮断層としては、特願平7-185897号に記載の塩化ビニリデン系共重合体やエチレン-ビニルアルコール共重合体からなるフィルムをラミネートして用いても良い。

【0066】かくして得られた感光性平版印刷版は、InGaN系半導体レーザーにより直接露光された後、現像処理される。その発振波長はInとGaの組成比を変えることにより原理的には360~600nmの範囲を発振可能であるが、本発明で用いる波長は360~450nm、好ましくは360~435nm、更に好ましくは360~420nmである。インナードラム型プレートセッターとしては、既存のArやFD-YAGレーザーをInGaN系半導体レーザーに載せ変えるだけで基本的に使用する事ができる。

【0067】なお、インナードラム型プレートセッターの構造の概略についてを、図1にて、他のプレートセッターと並べて示す。図1中の符号1は平版印刷版用原版、符号2はレーザー光源を、符号3は回転可能なスピンドルミラーを示す。インナードラム型の曲率直径は露光する版サイズにもよるが約20~150cmである。また使用角度としては約30~300度である。現像する前に感光層の光重合反応を促進する目的で、印刷版の温度が70~130℃の温度で、好ましくは80~120℃で3~60秒、好ましくは5~30秒間加熱処理してもかまわない。

【0068】かかる現像処理に使用される現像液としては従来より知られているアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第二リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ホウ酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウムおよび同リチウムなどの無機アルカリ剤が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメ

チルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンイミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。

【0069】これらのアルカリ剤は単独もしくは二種以上を組み合わせて用いられる。上記のアルカリ水溶液の内、本発明による効果が一段と発揮される現像液はアルカリ金属ケイ酸塩を含有するpH12以上の水溶液である。アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液はケイ酸塩の成分である酸化ケイ素 SiO_2 とアルカリ金属酸化物 M_2O の比率(一般に $[\text{SiO}_2]/[\text{M}_2\text{O}]$ のモル比で表す)と濃度によって現像性の調節が可能であり、例えば、特開昭54-62004号公報に開示されているような、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ のモル比が1.0~1.5(即ち $[\text{SiO}_2]/[\text{Na}_2\text{O}]$ が1.0~1.5であって、 SiO_2 の含有量が1~4重量%のケイ酸ナトリウムの水溶液や、特公昭57-7427号公報に記載されているような、 $[\text{SiO}_2]/[\text{M}]$ が0.5~0.75(即ち $[\text{SiO}_2]/[\text{M}_2\text{O}]$ が1.0~1.5)であって、 SiO_2 の濃度が1~4重量%であり、かつ該現像液がその中に存在する全アルカリ金属のグラム原子を基準にして少なくとも20%のカリウムを含有していることからなるアルカリ金属ケイ酸塩が好適に用いられる。現像液のpHとしては9~13.5の範囲が好ましく、さらに好ましくは10~13の範囲である。現像液温度は15~40℃が好ましく、更に好ましくは20~35℃である。現像時間は5~60秒が好ましく、更に好ましくは7~40秒である。

【0070】更に、自動現像機を用いて、該感光性平版印刷版を現像する場合に、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液(補充液)を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換する事なく、多量の感光性平版印刷版を処理することができる事が知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。例えば、特開昭54-62004号公報に開示されているような現像液の $[\text{SiO}_2]/[\text{Na}_2\text{O}]$ のモル比が1.0~1.5(即ち $[\text{SiO}_2]/[\text{Na}_2\text{O}]$ が1.0~1.5)であって、 SiO_2 の含有量が1~4重量%のケイ酸ナトリウムの水溶液を使用し、しかもポジ型感光性平版印刷版の処理量に応じて連続的または断続的に $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ のモル比が0.5~1.5(即ち $[\text{SiO}_2]/[\text{Na}_2\text{O}]$ が0.5~1.5)のケイ酸ナトリウム水溶液(補充液)を現像液に加える*

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$

3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

85%リン酸水溶液

*方法、更には、特公昭57-7427号公報に開示されている、 $[\text{SiO}_2]/[\text{M}]$ が0.5~0.75(即ち、 $[\text{SiO}_2]/[\text{M}_2\text{O}]$ が1.0~1.5)であって、 SiO_2 の濃度が1~4重量%であるアルカリ金属ケイ酸塩の現像液を用い、補充液として用いるアルカリ金属ケイ酸塩の $[\text{SiO}_2]/[\text{M}]$ が0.25~0.75(即ち $[\text{SiO}_2]/[\text{M}_2\text{O}]$ が0.5~1.5)であり、かつ該現像液および該補充液のいずれもがその中に存在する全アルカリ金属のグラム原子を基準にして少なくとも20%のカリウムを含有していることからなる現像方法が好適に用いられる。

【0071】このようにして現像処理された感光性平版印刷版は特開昭54-8002号、同55-115045号、同59-58431号等の各公報に記載されているように、水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体等を含む不感脂化液で後処理される。本発明の感光性平版印刷版の後処理にはこれらの処理を種々組み合わせて用いることができる。このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機に掛けられ、多数枚の印刷に用いられる。印刷時、版上の汚れ除去のため使用するプレートクリーナーとしては、従来より知られているPS版用プレートクリーナーが使用され、例えば、CL-1、CL-2、CP、CN-4、CN、CG-1、PC-1、SR、IC(富士写真フィルム株式会社製)等が挙げられる。

【0072】

【実施例】以下実施例をもって本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【実施例1~27、比較例1】厚さ0.30mmの材質30 1Sのアルミニウム板を8号ナイロンブラシと800メッシュのパミストンの水懸濁液を用い、その表面を砂目立てた後、よく水で洗浄した。10%水酸化ナトリウムに70℃で60秒間浸漬してエッチングした後、流水で水洗後、20% HNO_3 で中和洗浄、水洗した。これを $V_A = 12.7\text{ V}$ の条件下で正弦波の交番波形電流を用いて1%硝酸水溶液中で $300\text{ A}/\text{dm}^2$ の陽極時電気量で電解粗面化処理を行った。その表面粗さを測定したところ $0.45\text{ }\mu$ (Ra表示)であった。ひきつづいて30%の H_2SO_4 水溶液中に浸漬し、55℃で2分間デスマットした後、33℃、20% H_2SO_4 水溶液中で、砂目立てた面に陰極を配置して、電流密度 $5\text{ A}/\text{dm}^2$ において50秒間陽極酸化したところ厚さが2.7g/ m^2 であった。次に下記の手順によりSG法の液状組成物(ゾル液)を調整した。ビーカーに下記組成物を秤量し、25℃で20分間攪拌した。

【0073】

3.8g

1.3g

1.2g

23

イオン交換水

メタノール

【0074】その溶液を三口フラスコに移し、還流冷却器を取り付け三口フラスコを室温のオイルバスに浸した。三口フラスコの内容物をマグネティックスターラーで攪拌しながら、30分間で50℃まで上昇させた。浴温を50℃に保ったまま、更に1時間反応させ液組成物(ゾル液)を得た。このゾル液をメタノール/エチレングリコール=20/1(重量比)で0.5重量%になるように希釈して基板にホイラー塗布し、100℃1分乾燥*10

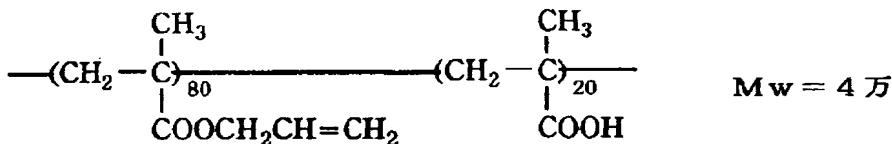
〔光重合性組成物1〕

テトラメチロールメタンテトラアクリレート	1.5 g
下記線上有機高分子重合体(B ₁)	2.0 g
表1中の開始系化合物	0.1 g
(2種以上使用した場合でもそれぞれ0.1 g)	
ε-フタロシアニン/(B ₁)分散物	0.2 g
フッ素系ノニオン界面活性剤メガファックF177	
(大日本インキ化学工業(株)製)	0.03 g
クペロンAL(ニトロソ化合物、和光純薬製)	0.015 g
メチルエチルケトン	15.0 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	15.0 g

【0076】

線状有機高分子重合体(B₁)

※※【化2】



【0077】この感光層上にポリビニルアルコール(ケン化度98モル%、重合度500)の5重量%の水溶液を乾燥塗布重量が2.5g/m²となるように塗布し、120℃で2分間乾燥させ、光重合性平版印刷版を得た。これらの版に富士フィルム製ステップガイドP(光学濃度0.15刻みで15段)をテープで張り付け、G/S感度を求めた。露光は富士フィルム製プレートセッターCELIC8200CTPのArレーザー(488nm)をInGaN半導体レーザー30mW、410nmに載せ替え、版面上でピントを合わせて0.5mJ/c

30m²エネルギーで全面露光した。その後120℃に20秒間さらし、後加熱処理を施した。

【0078】現像は、富士フィルム製DP-4現像液を水で18倍に希釈し30℃で、15秒間浸漬して行った。次にGU-7(富士写真フィルム(株)製)ガム液を水で2倍に希釈し版面を処理した。G/Sのテール段数を評価しサンプルの感度として求め表1に示した。この値が大きいほど高感度を意味する。

【0079】

【表1】

表 1

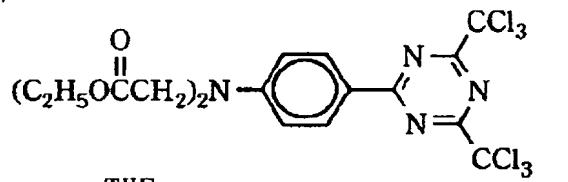
サンプル No.	添加化合物(全て0.1g)			GS感度 0.5mJ/cm ²
	化合物1	化合物2	化合物3	
実施例1	A			2.3
実施例2	EAB			2.0
実施例3	EAB	KAYACURE DETX (日本化薬株)		4.5
実施例4	EAB	DET X	フルオレノン	5.5
実施例5	EAB	DET X	N-n プチルアクリドン	5.5
実施例6	CGI784			3.0
実施例7	CGI784	PMB11		5.5
実施例8	CGI784	EAB		5.5
実施例9	CGI784	DET X		5.0
実施例10	CGI784	フルオレノン		5.0
実施例11	CGI784	N-n プチルアクリドン		5.5
実施例12	CGI784	KAYACURE DMBI (日本化薬株)		5.0
実施例13	CGI784	KAYACURE EPA (日本化薬株)		5.0
実施例14	CGI784	KAYACURE MBP (日本化薬株)		5.0
実施例15	CGI784	ベンゾフェノン		5.0
実施例16	CGI784	ARKLS 1717 (旭電化工業株)		5.5
実施例17	CGI784	A-CURE4 (アカガス 化学株)		5.5
実施例18	CGI784	ロフインダイマー		5.5
実施例19	CGI784	BAPO (CIBA GEIGY)		5.5
実施例20	CGI784	IR651 (CIBA GEIGY)		5.5
実施例21	CGI784	IR907 (CIBA GEIGY)		6.0
実施例22	CGI784	CG24-61 (CIBA GEIGY)		6.0
実施例23	CGI784	クマリン1		9.0
実施例24	CGI784	クマリン152		10.0
実施例25	CGI784	クマリン307		10.0
実施例26	CGI784	クマリン106		9.5
実施例27	CGI784	クマリン340		10.0
比較例1	B	クマリン340		画像流れ

【0080】なお、表1中に記載の、化合物A、EAB、DET X、CGI784、DMBI、EPA、MBP、ARKLS1717、A-CURE4、ロフインダイマー、BAPO、IR651、IR907、CG24-61、クマリン1、クマリン152、クマリン30

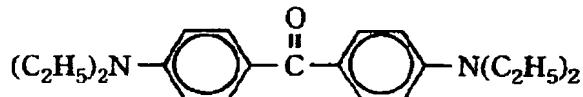
7、クマリン106、クマリン340の化学構造式を以下に示す。

【0081】

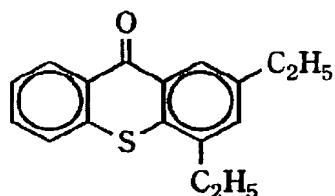
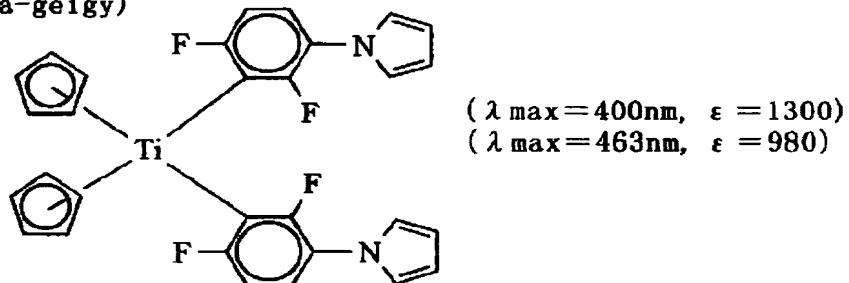
【化3】

化合物A²⁷(λ_{max}^{THF} = 386nm, ε = 3.70 = × 10⁴)

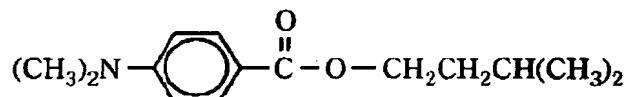
EAB



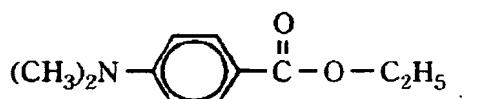
DETX

(λ_{max}^{MA} = 259, 383nm)CGI784
(Ciba-geigy)(λ_{max} = 400nm, ε = 1300)
(λ_{max} = 463nm, ε = 980)

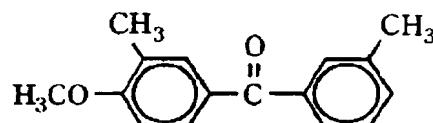
DMBI

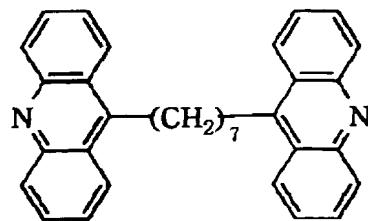
(λ_{max} = 312nm)

EPA

(λ_{max} = 307nm)

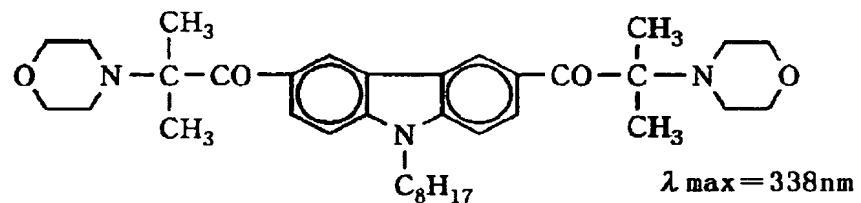
MBP

(λ_{max} = 296nm)



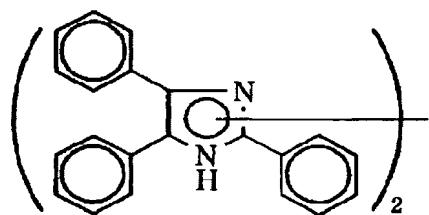
($\lambda_{\text{max}}^{\text{MA}} = 357\text{nm}$, $\epsilon = 2.06 \times 10^4$)

A-CURE 4

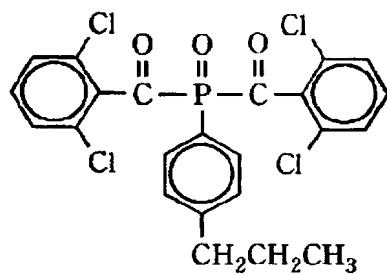


$\lambda_{\text{max}} = 338\text{nm}$

ロフィンダイマー



BAPO

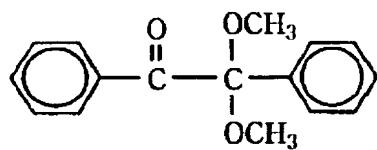


【0083】

【化5】

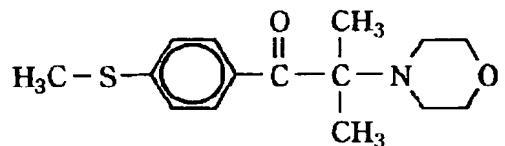
(17)

特開2000-35673

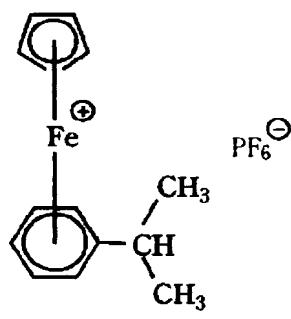
³¹IR651

32

IR907

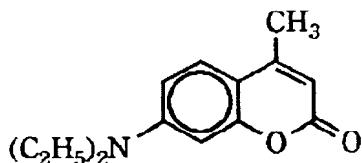


CG24-61

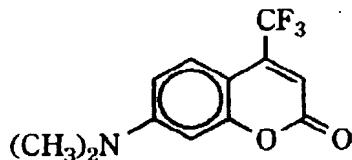


【0084】

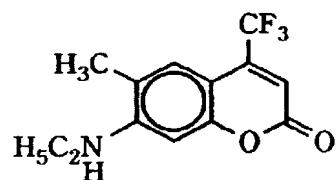
【化6】

クマリン1³³ $\lambda_{\max} = 373\text{nm}$

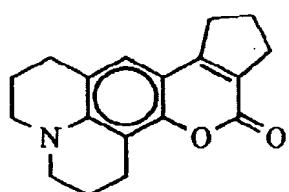
クマリン152

 $\lambda_{\max} = 397\text{nm}$

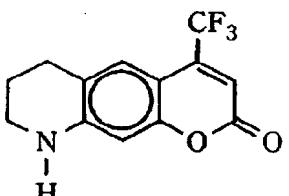
クマリン307

 $\lambda_{\max} = 395\text{nm}$

クマリン106

 $\lambda_{\max} = 386\text{nm}$

クマリン340

 $\lambda_{\max} = 406\text{nm}$

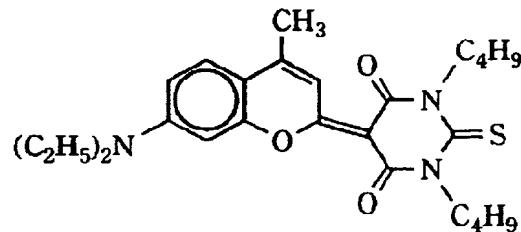
【0085】表1よりチタノセン化合物C G I 7 8 4とクマリン系色素の組み合わせが高感度である事が分かった。実施例No 28サンプル1030×800mmの版を富士フィルム製プレートセッターC E L I C 8 2 0 0 C T P (インナードラム型、ドラム直径71cm)のA rレーザー(488nm)をI n G a N半導体レーザー(30mW、410nm)に載せ替え、端1030×200mmを0.2mJ/cm²で全面露光し残り1030×600mmには未露光部と175線30%網点を2540dpiで作成した。現像後、非画像部にはまったく現像不良のカブリ跡はみられなかった。30%の網点面積をマクベス濃度計で測定すると30%であった。更に露光量を増加させ0.5mJ/cm²で全面露光しても、現像後、非画像部にはまったく現像不良のカブリ跡

はみられなかった。30%の網点面積は32%であった。また、No 89の未露光版を黄灯下(三菱ネオルミスーパーF L R S Y/M 4 0 W、500nm以下は発光せず)に1001luxの光量条件で1時間さらした後上記と同じ画像を0.5mJ/cm²で露光しても、現像後、非画像部にはまったく現像不良のカブリ跡はみられなかった。30%の網点面積は32%で、黄灯下でも十分作業可能である事が分かった。

【0086】【比較例2】実施例6の光重合性感光層に下記化合物Dを0.1gとI R 9 0 7 (C I B A - G E I G Y社)を0.1g添加したサンプルを同様に作成した。

【0087】

【化7】



($\lambda_{\text{max}}^{\text{THF}} = 506\text{nm}$, $\epsilon = 7.29 \times 10^4$)

【0088】このサンプル上記と同様に 1030×80 mmの版を富士フィルム製プレートセッターCELIC8200CTPのArレーザー(100mW、488nm)で端 1030×200 mmを 0.2mJ/cm^2 で露光した。現像後、非画像部に現像不良のカブリ跡がみられ、30%の網点面積は43%に太っていた。更に、黄灯下に 1001lux の光量条件で1時間さらした後、レーザー露光せずそのまま現像しても全面現像不良で黄灯下では作業できない事がわかった。耐刷性評価に*20

(感光液)

ジペンタエリスリトールヘキサクリレート (日本化薬製 KAYARAD DPHA)	1.5 g
ベンジルメタクリレート/メタクリル酸/ メタクリル酸メチル(60/30/10モル比) 共重合体、分子量3.5万(B ₃)	2.0 g
CGI784(CIBA-GEIGY社)	0.15 g
クマリン307	0.20 g
IR907CIBA-GEIGY社)	0.10 g
β -フタロシアニン/(B ₃)分散物	0.20 g
メガファックF-177 (大日本インキ化学工業(株)製 フッ素界面活性剤)	0.02 g
クペロンAL(ニトロソ化合物、和光純薬製)	0.015 g
プロピレングリコールモノメチルエーテル	7.5 g
メチルエチルケトン	9.0 g
トルエン	11.0 g

【0091】この様にして得られた光重合性平版印刷版を実施例28と同様にプレートセッターを用い露光現像処理した。その結果、 0.2mJ/cm^2 露光量で175線 2540dpi 1~98%及び $10\mu\text{m}$ が再現し、pH=4の酸性湿し水アンカーエメラルドで耐刷テストを行なっても20万枚変化しなかった。反射光によるカブリもみられなかった。さらに黄灯下に未露光の版を1時間さらして、そのまま現像しても現像不良は発生しなかった。

【0092】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の平版印刷版の製版方法によれば、未露光の印刷版を黄灯下で取り扱え、インナードラム型プレートセッターにInGaN

*は印刷機としてハイデルベルグ社製SORKZを使用し、インキとしては、大日本インキ社製クラフG(N)を使用した。No29の0.2と0.5mJ/cm²で露光した版を印刷したところ0.2mJ/cm²版はベタ部は15万枚までもち、0.5mJ/cm²で露光した版は30万枚印刷しても問題はなかった。

【0089】(実施例29)実施例28の感光液を下記に変えて光重合性平版印刷版を得た。

【0090】

半導体レーザー(360~450nm)を載せて露光しても、反射光によるカブリが発生せず、耐刷性を上げる目的で露光量を増加させることが可能なレーザー書き込み

40 み可能な平版印刷版を提供することできた。

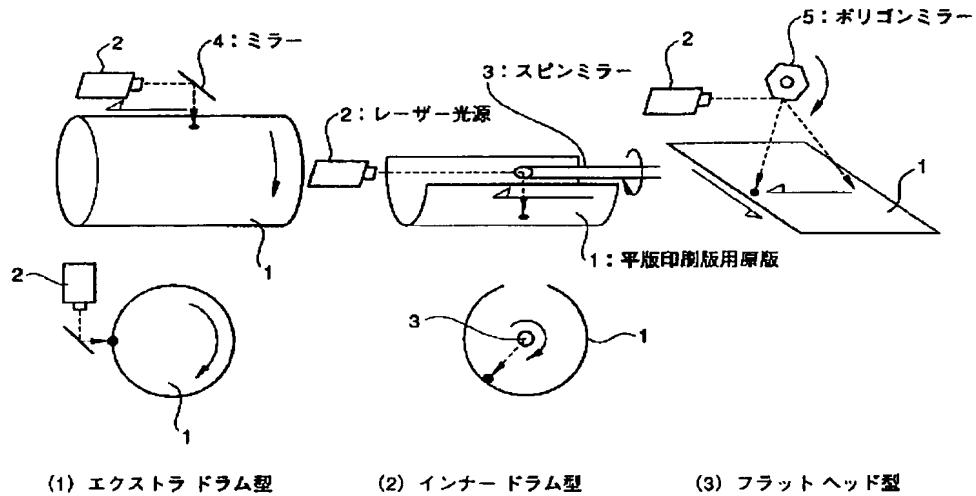
【画面の簡単な説明】

【図1】インナードラム型プレートセッターの構造の概略図である。

【符号の説明】

- 1 平版印刷版用原版
- 2 レーザー光源
- 3 スピンミラー
- 4 ミラー
- 5 ポリゴンミラー

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 曽呂利 忠弘
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA04 AB03 AC08 AD01 CA19
DA04 DA20 FA10 FA15
2H096 AA06 BA05 CA03 CA12 EA04
EA16 GA02
2H097 AA03 AA16 AB08 CA17 FA03
LA03

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.